



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10055811 A**(43) Date of publication of application: **24.02.98**

(51) Int. Cl.

**H01M 8/02
C23C 10/48**(21) Application number: **09144215**(22) Date of filing: **02.06.97**(30) Priority: **31.05.96 KR 96 9619359
19.06.96 KR 96 9622388
19.06.96 KR 96 9622387**(71) Applicant: **SAMSUNG HEAVY IND CO LTD**(72) Inventor: **KO SEITAI
SAI EITAI
RYU JIEKI****(54) CORROSION RESISTANCE TREATMENT
METHOD FOR SEPARATOR OF FUSED
CARBONATE FUEL CELL**

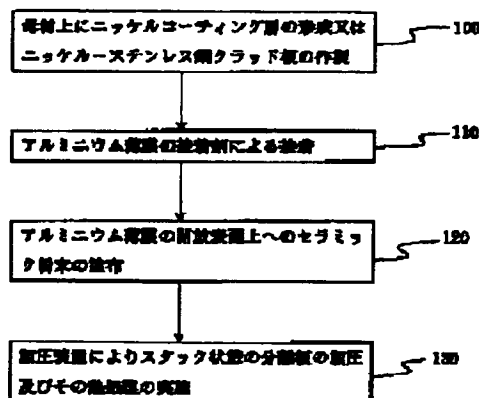
for 2 to 10 hours. The separator of a fused carbonate fuel cell is thereby treated for corrosion resistance.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a corrosion resistance treatment method for a fused carbonate fuel cell separator, having the capability of preventing thermal deformation and holding a corrosion resistance function over a long term even in high temperature carbonate.

SOLUTION: The stainless steel base material of a separator is plated with nickel to thickness between $5\mu\text{m}$ and $20\mu\text{m}$ and a thin aluminum film of thickness between $5\mu\text{m}$ and $20\mu\text{m}$ is formed on the nickel plating layer (step 110). Then, fine ceramic powder is applied to the thin aluminum film (step 120). Thereafter, a nickel-aluminum metallic compound is formed on the jointed surface of the base material, the nickel and the aluminum via a diffusion process in thermal treatment (step 130) where temperature is raised to a level between 660°C and 700°C at a temperature rise rate of approximately $(1-3^\circ\text{C})/\text{minute}$, the temperature is then raised to a level between 900°C and $1,000^\circ\text{C}$ at a temperature rise rate of approximately $(1-3^\circ\text{C})/\text{minute}$ in hydrogen atmosphere, and this temperature level is held



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-55811

(43)公開日 平成10年(1998)2月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	B
C 2 3 C 10/48			C 2 3 C 10/48	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-144215

(22)出願日 平成9年(1997)6月2日

(31)優先権主張番号 P 9 6 - 1 9 3 5 9

(32)優先日 1996年5月31日

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 P 9 6 - 2 2 3 8 6

(32)優先日 1996年6月19日

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 P 9 6 - 2 2 3 8 7

(32)優先日 1996年6月19日

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 597005440

三星重工業株式会社

大韓民国ソウル特別市江南区大峙洞890-25番地

(72)発明者 ▲黄▼ 正泰

大韓民国 大田廣域市 西區 炭坊洞 孔雀漢陽アパート 7-1006

(72)発明者 崔 榮泰

大韓民国 大田廣域市 儒城區 田民洞 世宗アパート107-802

(72)発明者 柳 時易

大韓民国 大田廣域市 西區 月坪洞 311 ダモアアパート 111-1311

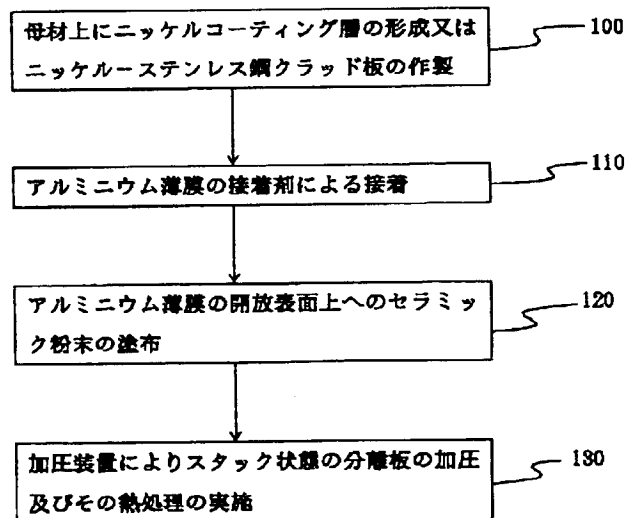
(74)代理人 弁理士 三浦 邦夫

(54)【発明の名称】 溶融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法

(57)【要約】

【課題】 熱変形を防止でき、高温の炭酸塩中でも耐食性を長期間保持しうる溶融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法を提供する。

【解決手段】 分離板のステンレス鋼板からなる母材にニッケルを5～20μmの厚さでメッキし、そのニッケルメッキ層上に5～20μm厚さのアルミニウム薄膜を接合し、そのアルミニウム薄膜上に微細なセラミックス粉末を塗布したのち、水素ガス雰囲気中で660℃～700℃まで約1～3℃/分の昇温速度で、次いで900℃～1000℃まで約1～3℃/分の昇温速度で温度を上げて、その温度を2～10時間保持する熱処理により母材とニッケル及びアルミニウムの接合面で拡散によりニッケル-アルミニウム金属化合物を形成することにより溶融炭酸塩形燃料電池の分離板を耐食処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスが出入するマニフォールド部と、電極を装着する電極部と、ガスが外部へ流出しないよう密閉する気密部からなる熔融炭酸塩形燃料電池の、母材がステンレス鋼板である分離板の耐食処理方法において、前記母材にニッケルを5～20 μm の厚さにてメッキする工程と、ニッケルメッキされた母材の気密部上に5～20 μm 厚さのアルミニウム薄膜を接合する工程と、水素ガス雰囲気中で660℃～700℃まで約1～3℃/分の昇温速度で温度を上げ、次いで900℃～1000℃まで約1～3℃/分の昇温速度で温度を上げて、その温度を2～10時間保持する熱処理により母材とニッケル及びアルミニウムの接合面における拡散によりニッケル-アルミニウム金属化合物を形成する工程を含むことを特徴とする熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【請求項2】 前記熱処理工程のうちアルミニウム薄膜が反対方向へ拡散されることを防ぐために粒度の微細なセラミック粉末を所定厚さにて母材とは反対側の前記アルミニウム薄膜の表面に塗布する請求項1に記載の熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【請求項3】 ガスが出入するマニフォールド部と、電極を装着する電極部と、ガスが外部へ流出しないよう密閉する気密部からなる熔融炭酸塩形燃料電池の、母材がステンレス鋼板である分離板の耐食処理方法において、所定広さの母材にアルミニウムを10～500 μm の厚さにてコーティングする工程と、600℃～1000℃の温度で、10%～50%の水素雰囲気中で1～20時間熱処理して前記母材とアルミニウムとを反応させることにより拡散層を形成する工程を含むことを特徴とする熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【請求項4】 ガスが出入するマニフォールド部と、電極を装着する電極部と、ガスが外部へ流出しないよう密閉する気密部からなる熔融炭酸塩形燃料電池の、母材がステンレス鋼板である分離板の耐食処理方法において、所定広さの母材にニッケルを所定厚さにてコーティングする工程と、

前記ニッケルコーティング層上に所定厚さにてアルミニウムをコーティングする工程と、

前記ニッケルとアルミニウムとが積層コーティングされた母材を600℃～1000℃の温度で、10%～50%の水素雰囲気中で1～5時間熱処理して拡散層を形成する工程を含むことを特徴とする熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【請求項5】 前記ニッケルを電気メッキ法により最適厚さ5～20 μm にて母材にコーティングし、前記アルミニウムを物理蒸着法により最適厚さ10～60 μm にて前記ニッケルコーティング層上にコーティングする請

求項4に記載の熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【請求項6】 前記ニッケルをスプレー法により最適厚さ10～50 μm 厚さにて母材にコーティングし、前記アルミニウムをスプレー法により最適厚さ20～100 μm 厚さにて前記ニッケルコーティング層上にコーティングする請求項4に記載の熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【請求項7】 前記熱処理の温度が650℃～900℃である請求項4に記載の熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【請求項8】 前記熱処理後の母材表面層の組成がアルミニウム25～75mol%、ニッケル25～75mol%である請求項4に記載の熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法に係り、特にステンレス鋼材質の母材にニッケル及びアルミニウムをコーティングしたり、アルミニウムのみコーティングしたり、アルミニウム薄膜を接着してから拡散処理することにより電解質に対する耐食性を向上させ、熱処理時の変形を防止できるようにした熔融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、熔融炭酸塩形燃料電池は、石炭ガスや天然ガスを燃料とし、空気を酸化剤として相互反応させ、これにより燃料に含有された水素と酸化剤に含有された酸素が電気化学反応することにより電気を発生させる装置であって、水力、火力、原子力発電に続く第4の発電方式と考えられている。かかる燃料電池は、反応物の化学エネルギーを電気エネルギーに直接に転換させるので高効率のみならず低公害という利点がある装置である。

【0003】さて、この燃料電池の一般の構造について説明する。図1は、一般の熔融炭酸塩形燃料電池を示した構成図であって、熔融炭酸塩形燃料電池の内部積層構造及びその作動原理を説明するための図である。同図に示したように、燃料電池を構成する構成要素は、電気化学反応が起こり、燃料極、空気極にて区分された電極10a、10b、電極間に介在して電解質の熔融炭酸塩を収容して支持するマトリックス20a、20b、反応により発生する電子の移動を円滑にする集電装置30a、30b及び反応ガスの流入と電流の通路とを提供する分離板40a、40bからなる。電極10a、10bを構成する物質としては、燃料極にニッケル-クロム(Ni-Cr)を、空気極に酸化ニッケル(NiO)を使用し、電解質としては62mol%の Li_2CO_3 、-38mol%の K_2CO_3 の組成を有する混合炭酸塩を、そ

してマトリックス20a、20bとしてはリチウムアルミニウムオキサイド(LiAlO₂)を使用する。また、分離板40a、40bの材質としてはAISI316やAISI310のようなステンレス鋼を使用するのが望ましい。

【0004】しかし、かかる溶融炭酸塩形燃料電池は、電解質と接続している空気極で電解質との反応により空気極の酸化ニッケルを溶解、腐食させ電解質の損失が誘発される現象が深刻な問題とされている。特に、溶融炭酸塩形燃料電池は、その作動が650℃の高温でなされるので、電解質と接触している、言わば分離板の液体密封部(wet seal)41a、41bが深刻に腐食されるが、この腐食は電解質を消耗させ、よって反応ガスのクロスオーバーや腐食生成物による電池の短絡現象が発生して電池の性能の劣化及び寿命の短縮を招く。

【0005】従って、このような問題点を解消するために開発されたのが燃料電池の液体密封部にコーティングする方法であって、そのうちアルミニウムコーティングが最良のことと見なされている。このアルミニウムコーティングの一般的方法としては、溶融されたアルミニウム中に母材を浸漬する溶融アルミニウムメッキ法と、Al、NH₄Cl及びAl₂O₃などを混合し、熱処理してAlを母材に拡散させるカロライジング法がある。その他、アルミニウムを蒸気に気化させ蒸着させる物理蒸着法、アルミニウム粉末と多様な溶剤を混合して作ったスラリーを母材にコーティングするスラリーコーティング法、アルミニウムを母材に噴射するスプレーコーティング法、プラズマを用いたメッキ法、バックセメンテーション及び真空蒸着法などがある。前述したような一般のアルミニウムコーティング方法では900℃以上で拡散熱処理を行うが、この際分離板が薄板なので燃料電池の作動時発生する高熱により変形が生じ、表面層に高温熱処理による欠陥が生じてステンレス鋼母材まで腐食されることにより、燃料電池の寿命を縮める短所がある。また、アルミニウムを一定厚さ(最小30μm)以上にコーティングしなければ耐食性が十分にならなくなるが、これを防ぐためには結局コーティング比を高めなければならないので、大面積の分離板のコーティング製作が困難になるのみならず、よって製作費が上昇する短所がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述した問題点を解決するために案出されたもので、大面積の分離板を容易に簡単な操作でコーティングする燃料電池の分離板の耐食処理方法を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、拡散熱処理時に薄板の分離板の変形を最小化し、高耐食性を有するよう構成した燃料電池の分離板の耐食処理方法を提供することである。本発明のさらに他の目的は、最適の温度と雰囲気中で拡散熱処理することにより分離板の熱変形を防止し、耐久性を向上させた燃料電池の分離板の耐食処理方法を提供することで

ある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するため、本発明は、ガスが出入するマニフォールド部と、電極を装着する電極部と、ガスが外部へ流出しないよう密閉する気密部からなる溶融炭酸塩形燃料電池の、母材がステンレス鋼板である分離板の耐食処理方法において、前記母材にニッケルを5～20μmの厚さにメッキする工程と、ニッケルメッキされた母材の気密部上に5～20μm厚さのアルミニウム薄膜を接合する工程と、水素ガス雰囲気中で660℃～700℃まで約1～3℃/分の昇温速度で温度を上げ、次いで900℃～1000℃まで約1～3℃/分の昇温速度で温度を上げて、その温度を2～10時間保持する熱処理により母材とニッケル及びアルミニウムの接合面における拡散によりニッケル-アルミニウム金属化合物を形成する工程を含むことを特徴とする溶融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法を提供する。

【0008】本発明はさらに、ガスが出入するマニフォールド部と、電極を装着する電極部と、ガスが外部へ流出しないよう密閉する気密部からなる溶融炭酸塩形燃料電池の、母材がステンレス鋼板である分離板の耐食処理方法において、所定広さの母材にアルミニウムを10～500μmの厚さにコーティングする工程と、600℃～1000℃の温度で、10%～50%の水素雰囲気中で1～20時間熱処理して前記母材とアルミニウムとを反応させることにより拡散層を形成する工程を含むことを特徴とする溶融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法を提供する。

【0009】本発明はさらに、ガスが出入するマニフォールド部と、電極を装着する電極部と、ガスが外部へ流出しないよう密閉する気密部からなる溶融炭酸塩形燃料電池の、母材がステンレス鋼板である分離板の耐食処理方法において、所定広さの母材にニッケルを所定厚さにコーティングする工程と、前記ニッケルコーティング層上に所定厚さにアルミニウムをコーティングする工程と、前記ニッケルとアルミニウムとが積層コーティングされた母材を600℃～1000℃の温度で10%～50%の水素雰囲気中で1～5時間熱処理して拡散層を形成する工程を含むことを特徴とする溶融炭酸塩形燃料電池の分離板の耐食処理方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本発明を実施例に基づいて詳述する。まず、本発明の一実施例であってアルミニウム薄膜を接着剤で接着してから熱処理により拡散コーティングする方法について説明する。

【0011】図2は、本発明による一実施例を説明するための耐食コーティング工程図である。同図に示したように、分離板の液体密封部を耐食処理するため、母材

(図4の51)にニッケル電気メッキをして約5~20 μm 厚さのニッケルコーティング層52を形成したり、あるいはニッケル-ステンレス鋼クラッド板を予め備える(工程100)。かかるニッケルメッキされた母材またはクラッド板にはその液体密封部上に厚さが約5~20 μm の範囲のアルミニウム薄膜53が接着剤で接着される(工程110)。この際、アルミニウム薄膜は、市販の製品を使い、接着剤としては主に銀ペーストを用いる。また、接着されたアルミニウム薄膜の開放面にはセラミック粉末60を塗布するが(工程120)、これは熱処理中にアルミニウムのセラミック粉末側への拡散を防ぐためであり、セラミックス粉末の主成分は、粒度の極めて微細な Al_2O_3 、または BN (Boron Nitride)粉末であり、アルミニウム薄膜上に均一な厚さで塗布される。

【0012】さらに、図3及び図4に示したように、分離板50は熱処理工程のために積層されてスタック形で構成され、加圧板71、72と締めボルト73、74よりなる加圧装置70により加圧されてから熱処理されるが(工程130)、この際加圧大きさは約10~50 Kg/cm^2 とする。これにより、スタック形で加圧された分離板は、熱処理されるが、その第一工程としては660℃~700℃温度まで毎分1~3℃の昇温速度で温度が上がるよう設定された水素ガス雰囲気炉で2~10時間処理を行う。毎分1℃の昇温速度で上昇した温度を2時間ぐらい保持するのが望ましい。この工程下でアルミニウムはニッケルコーティング層52中に拡散する。そして、その第二工程として水素雰囲気炉中で900℃~1000℃まで毎分1~3℃の昇温速度で上昇させて2~10時間さらに熱処理工程を行う。毎分1℃の昇温速度で上昇した温度を約2時間保持するのが望ましい。このような第一工程、第二工程の熱処理工程を経て拡散が起こって母材、ニッケル及びアルミニウムの密着力が向上し、これにより分離板に所望のニッケル-アルミニウムコーティング層が得られる。

【0013】次に、本発明の他の実施例であって、ステンレス鋼材質の母材にアルミニウムを選択してコーティングしてから拡散処理することにより電解質に対する耐食性を向上させる方法について説明する。まず、その工程を図5に基づき簡単に説明する。

【0014】図5は、本発明による他の実施例を説明するための耐食コーティング工程図である。同図に示したように、分離板の母材のステンレス鋼板の表面に残留している油及び不純物を水、有機溶剤、酸などで綺麗に洗う(工程200)。そして、ステンレス鋼板にアルミニ

ウムをコーティングする(工程210)。ここで使われるコーティング方法としては物理蒸着法、スラリーコーティング法、スプレーコーティング法などがある。このように、アルミニウムがコーティングされた母材を水素(窒素バランス)雰囲気炉で熱処理して母材とアルミニウムを反応させることにより拡散層を形成させる(工程220)。このような方式で耐食コーティングを行い、以下、その工程を実際の実験データに基づき詳細に説明する。

10 【0015】その実験の一例として、1.2mmまたは2mm厚さのステンレス鋼板316L(以下、母材と称する)の表面に残留している油及び不純物を水、有機溶剤、酸などで綺麗に洗う。そして、母材を気圧 5×10^{-6} torrの真空炉中に入れ物理蒸着法の一種のイオンスパッタリング方法でアルミニウムを蒸着する。この際、蒸着されるアルミニウムの厚さは30~40 μm ほどが望ましく、このようにアルミニウム蒸着された母材を、約10%の水素(窒素バランス)が流れる水素雰囲気炉に入れ、800~900℃で約2時間熱処理する。
20 こうして、水素雰囲気炉が窒素で完全に充填されたら、熱処理された母材を取り出す。このとき、母材表面から酸化されたアルミニウムは除去されている。この母材を、表面層の組成を確認するため試験片に切断し、表面加工を施してから母材表面の元素分析を行う。分析された表面層の厚さ及び組成は表1に示した。また、この方法で耐食処理された母材の腐食実験を行うため、アルミニウムコーティングされた試験片上に62mol%の Li_2CO_3 と38mol%の K_2CO_3 の組成を有する炭酸塩粉末を積層し、 CO_2 雰囲気炉の650℃の炉中で
30 200時間腐食させた。この腐食実験後に試験片表面を走査電子顕微鏡とX線回折装置(XRD)で観察した結果、800℃又は900℃で熱処理された試験片は腐食が全然見つからなかった。

【0016】また、前述した他の実施例の比較例として、前記他の実施例のような方式でアルミニウムコーティングされた母材を600℃、900℃でそれぞれ熱処理して試片を製作した。この二つの試験片を前記他の実施例と同様な方法で分析し、腐食実験を行った。この分析結果も表1に示した。腐食実験の結果、600℃と900℃で熱処理された試験片はその表面層が炭酸塩と反応してリチウムアルミネートを生成し、母材まで腐食が起こったことが観察された。

【0017】

【表1】

表面層の厚さと組成

		実施例		比較例	
		800℃熱処理	900℃熱処理	600℃熱処理	800℃熱処理
最外层	厚さ (μm)	22	39	20	8
	組成 (wt%)	Al=66 Fe=25 Ni=4 Cr=5	Al=34 Fe=49 Ni=7 Cr=10	Al=91 Fe=7 Ni=1 Cr=1	Al=20 Fe=49 Ni=18 Cr=31
第二の 最外层	厚さ (μm)	19	22	18	7
	組成 (wt%)	Al=55 Fe=33 Ni=5 Cr=8	Al=5 Fe=66 Ni=8 Cr=20	Al=87 Fe=9 Ni=2 Cr=2	Al=7 Fe=47 Ni=16 Cr=31

【0018】以上の実験の結果、分離板の母材のステンレス鋼板にアルミニウムを10μm以上の厚さでコーティングする。この際、物理蒸着法による最適厚さは20～80μm、スラリーコーティング法による最適厚さは100～500μm、スプレーコーティング法による最適厚さは50～200μmが望ましかった。また、こうしてアルミニウムコーティングされた母材は、600～1000℃の温度で10～50%水素（窒素バランス）雰囲気炉で1～20時間熱処理して母材とアルミニウムを反応させることにより拡散層を形成させるのが望ましかった。

【0019】この場合、夫々の熱処理温度と時間条件とは次の通りである。物理蒸着法では温度範囲700～900℃、熱処理時間2～10時間、スラリー法では温度範囲800～1000℃、熱処理時間5～20時間、スプレー法では温度範囲700～1000℃、熱処理時間1～5時間が望ましい。特に、実験の結果、熱処理後のアルミニウム表面層の組成がアルミニウム40～80重量%、鉄20～50重量%、ニッケル5～10重量%、クロム5～10重量%の際炭酸塩による耐食性に優れることが判明した。従って、この方法で製作された分離板は、燃料電池に装着され、高温の炭酸塩中でも耐食性を長時間保持することができる。

【0020】また、本発明のさらに他の実施例として、ステンレス鋼材質の母材にニッケルとアルミニウムを順にコーティングしてから拡散処理することにより電解質に対する耐食性を向上させる方法について説明する。まず、その工程を図6に基づき簡単に説明すれば次の通りである。図6は、本発明によるさらに他の実施例を説明するための耐食コーティング工程図である。

【0021】図6に示したように、分離板の母材のステンレス鋼板の表面に残留している油及び不純物を水、有

機溶剤、酸などで綺麗に洗う（工程300）。この洗った母材をスルファミン酸ニッケル水溶液の中に入れてニッケル電気メッキを施す（工程310）。電気メッキされた母材を再び上記の方法で洗い（工程320）、母材のステンレス鋼板にアルミニウムをコーティングする（工程330）。このようにニッケル-アルミニウムがコーティングされた母材を水素（窒素バランス）雰囲気炉で熱処理する（工程340）。

【0022】参考に、もしアルミニウム-ニッケルコーティングされた分離板を熱処理せずに燃料電池に使用すれば、アルミニウムの融点が645℃なので燃料電池の操業過程で溶けてしまったり、炭酸塩と激しく反応して炭酸塩の損失を大幅に誘発させるので電池の性能を低下させる。また、ニッケルのコーティング厚さが2μm以下であったり、アルミニウムのコーティング厚さが4μm以下であると、炭酸塩に対する耐腐食効果が著しく低下する。さらに、熱処理温度が600℃以下なら、アルミニウム-ニッケルと母材の原子との間に拡散がほとんど起こらなくなり、それにもかかわらずこの分離板を燃料電池に使用すれば、電解質の消耗が多くなり、母材に腐食が起こる。一方、熱処理温度を1000℃以上にする場合、母材に変形が生じ表面層に欠陥が生じて母材の腐食が起こる。さらに、熱処理時間を10分以下にすれば、アルミニウムと母材との反応が適切に起こらなくなる。

【0023】上記の方法で耐食コーティングを行い、以下、その工程を実験の実験データに基づき詳細に説明する。その実験の一例として、1. 2mmまたは2mm厚さのステンレス鋼板316L（以下、母材と称する）の表面に残留している油及び不純物を水、有機溶剤、酸などで綺麗に洗う。そして、洗った母材をスルファミン酸ニッケル水溶液の中に入れ、2μm～5μmの厚さでニッケル電気メッキを施す。電気メッキされた母材を再び

上記と同様な方法で洗い、気圧 5×10^{-5} torrの真空炉中に入れ物理蒸着法の一種のイオンスパッタリング方法でアルミニウムを蒸着する。この際、蒸着されるアルミニウムの厚さは約 $10 \mu\text{m}$ が望ましく、このようにしてアルミニウム蒸着された母材を10%の水素（窒素バランス）が流れる雰囲気炉に入れ、約 830°C の温度で1時間熱処理する。こうして、水素雰囲気炉が窒素で完全に充填されたら熱処理された母材を取り出す。このとき母材の表面から酸化されたアルミニウムは除去されていた。この母材を、表面層の組成を確認するため試験片に切断し、表面加工を施してから母材表面の元素分析を行う。分析された表面層の厚さ及び組成は表2に示した。

【0024】また、この方法で耐食処理された母材の腐食実験を行うため、アルミニウムコーティングされた試験片上に62mol%の Li_2CO_3 、 $\sim 38\text{mol}\%$ の K_2CO_3 の組成を有する炭酸塩粉末を積層し、 CO_2 *

* 雰囲気中の 650°C の炉中で200時間腐食させた。この腐食実験後に試験片表面を走査電子顕微鏡とX線回折装置（XRD）で観察した結果、熱処理された試験片は腐食が全然見つからなかった。

【0025】また、前述した本発明のさらに他の実施例として、1.2mmまたは2mm鋼板316L（母材）表面をサンドブラस्टィングを行ってからニッケル粉末をスプレーコーティング法で $20 \mu\text{m}$ 厚さでコーティングする。ここにスプレー法によりアルミニウムを $70 \mu\text{m}$ 厚さでコーティングしてから 830°C で熱処理した。もちろん、この工程は前述した本発明のさらに他の実施例と同様な方法で行われた。このように製作された母材をさらに他の実施例の分析方式と同様な方法で分析し、腐食実験した結果、表2に示したように母材に対する腐食はほぼ起らないと観察された。

【0026】

【表2】

表面層の厚さと組成

		実施例		
		Ni=2 μm & Al=10 μm コーティング	Ni=5 μm & Al=10 μm コーティング	Ni=20 μm & Al=70 μm コーティング
最外層	厚さ (μm)	7	14	120
	組成 (wt%)	Al=41 Fe= 1 Ni=58 Cr= 0	Al=35 Fe= 3 Ni=61 Cr= 1	Al=64 Fe=11 Ni=18 Cr=17
第二の 最外層	厚さ (μm)	5	8	44
	組成 (wt%)	Al=26 Fe=53 Ni=12 Cr= 9	Al=40 Fe=44 Ni= 8 Cr=10	Al=56 Fe=31 Ni= 5 Cr= 8

【0027】以上の実験の結果、分離板の母材のステンレス鋼板にニッケルを適正厚さでコーティングし、その上にアルミニウムをコーティングするが、このような積層コーティングを行うための一番目の方法としては分離板の母材のステンレス鋼板にニッケルを $2 \mu\text{m}$ 以上の厚さ（最適厚さ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ）で電気メッキを施す。その後、ニッケルがコーティングされた母材上にアルミニウムを物理蒸着法により厚さ $4 \mu\text{m}$ 以上（最適厚さ $10 \sim 60 \mu\text{m}$ ）でコーティングする。

【0028】また、二番目の方法としてはステンレス鋼板にニッケルを $5 \mu\text{m}$ 以上の厚さ（最適厚さ $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ）でスプレーコーティングし、その上にスプレーコ

ーティング法でアルミニウムを $10 \mu\text{m}$ 以上の厚さ（最適厚さ $20 \sim 100 \mu\text{m}$ ）でコーティングした。このように積層コーティングした後、母材とアルミニウム及びニッケルを反応させ拡散層を形成するよう $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度（最適温度 $650 \sim 900^\circ\text{C}$ ）下の10% $\sim 50\%$ 水素（窒素バランス）雰囲気炉で10分以上（最適時間1 ~ 5 時間）熱処理するのが適当であった。

【0029】以上の実験結果によれば、熱処理後のニッケル-アルミニウム表面層の組成がアルミニウム25 $\sim 75\text{mol}\%$ 、ニッケル25 $\sim 75\text{mol}\%$ の際炭酸塩に対する耐食性に優れると判明した。従って、以上の方法で製作された分離板は、燃料電池に装着され、高温の

炭酸塩中でも耐食性を長時間保持する。

【0030】

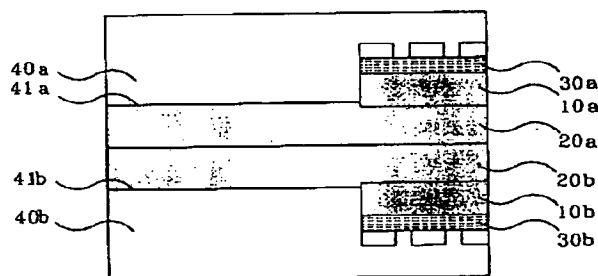
【発明の効果】以上述べたように、本発明による分離板の耐食処理方法は、主にステンレス鋼材質の母材にニッケル及びアルミニウムをコーティングしたり、アルミニウムのみコーティングしたり、アルミニウム薄膜を接着してから拡散処理することにより、製作工程が簡単になって製作費が低廉になり、拡散によりコーティングが完成されるので、耐食性及び母材との接合性に優れたコーティング層が得られる。また、長時間の燃料電池の使用

【図面の簡単な説明】

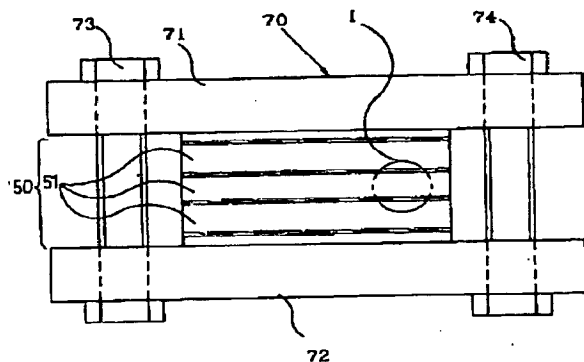
【図1】一般の熔融炭酸塩形の燃料電池の構成を示す説明図である。

【図2】本発明による分離板の耐食処理方法の一実施例を説明するための工程図である。

【図1】



【図3】



*【図3】本発明による分離板をスタック形態に加圧された状態で示す説明図である。

【図4】図3中の1部分の拡大図である。

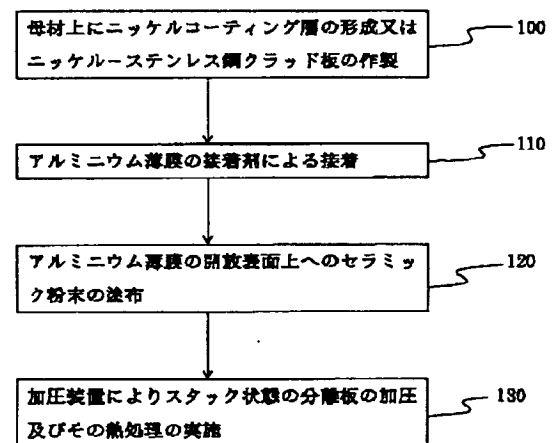
【図5】本発明による分離板の耐食処理方法の他の実施例を説明するための工程図である。

【図6】本発明による分離板の耐食処理方法のさらに他の実施例を説明するための工程図である。

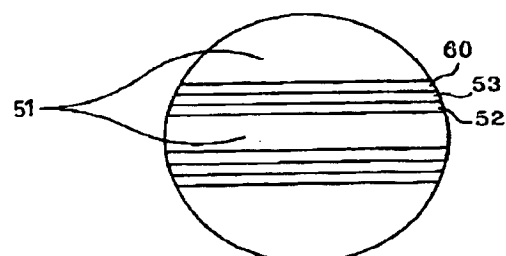
【符号の説明】

- 10a、10b 電極
- 20a、20b マトリックス
- 30a、30b 集電装置
- 40a、40b、50 分離板
- 41a、41b 液体密封部
- 51 母材
- 52 ニッケルコーティング層
- 53 アルミニウム薄膜
- 60 セラミック粉末
- 70 加圧装置
- 71、72 加圧板
- 73、74 締めボルト

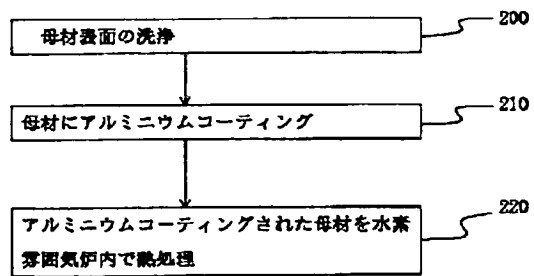
【図2】



【図4】



【図5】



【図6】

